

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170618

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

A61K 6/00

A61C 5/04

(21)Application number : 03-341507

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1991

(72)Inventor : KAWAGUCHI TOSHIO  
TERAUCHI YASUHIRO  
SHIODA MASAOKI

## (54) ADHESIVE SET FOR DENTISTRY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a dental adhesive set having a greatly high adhesive strength and suitable for the adhesion of dentinal parts having been hardly bonded because the dentinal parts contain many organic components.

**CONSTITUTION:** A dental adhesive set comprises an etching agent, a primer and a curable composition, the etching agent comprising the aqueous solution of an organic carboxylic acid and a ferric phosphate, the primer containing a sulfinic acid salt, and the curable composition comprising a radical-polymerizable monomer having a carboxyl group, other radical-polymerizable monomers excluding the radical-polymerizable monomer having the carboxyl group, and a radical polymerization initiator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3465748

[Date of registration] 29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 7 0 6 1 8

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 7 月 9 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A61K 6/00	A	7019-4C		
A61C 5/04		9163-4C		
A61K 6/00	B	7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 1 3 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 3 4 1 5 0 7  
(22) 出願日 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 1 2 月 2 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 8 2  
徳山曹達株式会社  
山口県徳山市御影町 1 番 1 号  
(72) 発明者 川口 俊夫  
山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株  
式会社内  
(72) 発明者 寺内 靖弘  
山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株  
式会社内  
(72) 発明者 潮田 昌昭  
山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株  
式会社内

(54) 【発明の名称】 歯科用接着セット

(57) 【要約】

【構成】 エッチング剤、プライマー及び硬化性組成物からなる歯科用接着セットであって、該エッチング剤は有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなり、該プライマーにはスルフィン酸塩が含まれており、該硬化性組成物はカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなる歯科用接着セット。

【効果】 本発明の歯科用接着セットは、接着強度が非常に高くなりうるものである。特に、有機成分を多く含んでいるため従来より接着が困難とされていた象牙質部分への接着に使用する接着セットとして、本発明の歯科用接着セットは好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エッチング剤、プライマー及び硬化性組成物からなる歯科用接着セットであって、該エッチング剤は有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなり、該プライマーにはスルフィン酸塩が含まれており、該硬化性組成物はカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなる歯科用接着セット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、歯科用接着セットに関する。より詳しくは、主として歯牙と、金属、有機高分子、セラミックス等からなる修復物等とを強力に接着することのできる歯科用接着セットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 歯牙を修復するにあたり、その歯牙の窩洞表面に前記の修復物等を接着させることがよくある。この接着にあたり使用される歯科用接着セットの 1 種として、エッチング剤、プライマー（下塗り剤）及び硬化性組成物からなるものがある。この特定の 3 成分からなる歯科用接着セットの使用方法的概略は、通常次の通りである。即ち、まず歯牙の表面にエッチング剤を塗布し、歯牙表面に存在して接着を阻害するスメヤー層等を除去する。次に、プライマー及び硬化性組成物を順次塗布する。そして、硬化性組成物の塗布の後、修復物を装着し圧接しながらその硬化性組成物を硬化させ、接着を行う。

【0003】 歯牙の修復等に際しては、前記した歯牙と修復物との接着強度を少しでも高めることが要望されている。この要望に応えるために、前記のエッチング剤、プライマー及び硬化性組成物としてそれぞれどのようなものを併用するかが検討されている。

【0004】 一方、前記したエッチング剤、プライマー及び硬化性組成物のそれぞれ成分自体の検索も、行われている。このうち、エッチング剤としては、いくつかの特長を有するものとして、有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるものが、提案されている（特願平 3 - 3 3 7 3 1 9 号）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるエッチング剤を使用する場合にあっても、前記したように歯牙と修復物等との接着強度を少しでも高めることが要望されている。そこで、前記の有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるエッチング剤に対しても、どの種類のプライマー及び硬化性組成物を併用すべきかを知得することが課題となっている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の有

機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるエッチング剤に対して、どの種類のプライマー及び硬化性組成物を組み合わせて併用すべきかについて鋭意研究した結果、プライマーとしてスルフィン酸塩が含まれているもの、及び硬化性組成物としてカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなるものを前記エッチング剤と併用することにより前記の課題を解決しうることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、エッチング剤、プライマー及び硬化性組成物からなる歯科用接着セットであって、該エッチング剤は有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなり、該プライマーにはスルフィン酸塩が含まれており、該硬化性組成物はカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなる歯科用接着セットである。

【0008】 本発明において、使用されるエッチング剤は、有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるものである。

【0009】 前記の有機カルボン酸としては、公知の有機カルボン酸を限定なく使用することができる。この有機カルボン酸としては、例えば酢酸、乳酸、酪酸、吉草酸、ヘキサノ酸、ラウリン酸、ビルビン酸、グリシン、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、安息香酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、シトラコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸、クエン酸、トリメリット酸、トリメシク酸等のトリカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸等のテトラカルボン酸等を単独で又は 2 種以上を配合して使用することができる。前に例示した有機カルボン酸の内、クエン酸、コハク酸、ビルビン酸、シュウ酸、酒石酸が好ましい。

【0010】 また、前記のリン酸鉄としては、公知のリン酸鉄を限定なく使用することができる。このリン酸鉄としては、例えばリン酸第一鉄、リン酸第二鉄等を単独で又は 2 種以上を配合して使用することができる。

【0011】 本発明の有機カルボン酸及びリン酸鉄のそれぞれ濃度は特に限定されないが、通常前記 2 成分の水溶液を基準とすると、有機カルボン酸が 5 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 5 ~ 3 0 重量 % であり、リン酸鉄が 0. 5 ~ 3 0 重量 %、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量 % である。

【0012】 本発明において使用するエッチング剤には、必要に応じて粘度を調節するために、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や高分散性シリカ等を配合することができる。また、前記エッチング剤には、食用色素等の着色剤を配合することができる。

【 0 0 1 3 】次に、本発明において使用されるプライマーとは、後述する硬化性組成物を用いて接着する前に被着面を処理する下塗り剤のことをいう。

【 0 0 1 4 】本発明における上記プライマーには、スルフィン酸塩が含まれる。

【 0 0 1 5 】このスルフィン酸塩は、公知のスルフィン酸塩を限定なく使用することができる。このスルフィン酸塩としては、例えばベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸ストロンチウム、ベンゼンスルフィン酸アンモニウム塩、ベンゼンスルフィン酸トリエチルアンモニウム塩、ベンゼンスルフィン酸N, N'-ジメチル-p-トルイジン塩又はp-トルエンスルフィン酸、β-ナフタレンスルフィン酸、スチレンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸等のそれぞれ塩等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。前に例示したスルフィン酸塩の内、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸のそれぞれアルカリ金属塩が好ましく、より好ましいものはp-トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸ナトリウムである。

【 0 0 1 6 】本発明において使用するプライマーは、一般に前記スルフィン酸塩を、毒物学的に許容しうる有機溶媒又はその有機溶媒と水の混合物に溶解して溶液として使用される。このとき、スルフィン酸塩の濃度は特に限定されないが、通常、溶液を基準とすると、0. 1～10重量%である。また、前記したようにスルフィン酸を溶解するにあたり使用される有機溶媒は、公知の有機溶媒を限定なく使用することができる。この有機溶媒として好ましいものは、揮発性であり、かつ後述するようにプライマーに所望により配合される(メタ)アクリレート化合物をも溶解することのできる有機溶媒である。この好ましい有機溶媒としては、例えばアセトン、塩化メチレン、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【 0 0 1 7 】本発明において、プライマーに(メタ)アクリレート化合物を配合することが、後述するように次に使用される硬化性組成物の被着面へのぬれ性が良くなるために好ましい。この(メタ)アクリレート化合物は、公知の(メタ)アクリレート化合物を限定なく使用することができる。この(メタ)アクリレート化合物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレー

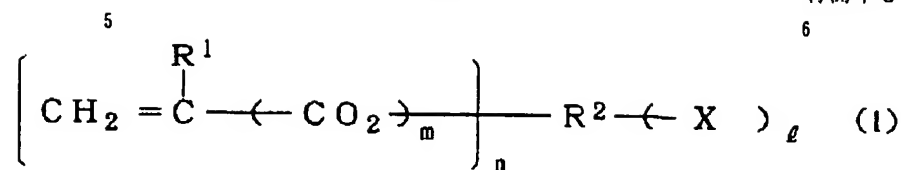
ト、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、7-メタクリロキシ-1, 1-ヘプタンジカルボン酸、11-メタクリロキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸等の単官能性の(メタ)アクリレート化合物、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス〔〔(メタ)アクリロイルオキシシポリエトキシフェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントラ(メタ)アクリレート、(2-メタアクリロキシエチル)マレイン酸モノエステル等の多官能性の(メタ)アクリレート化合物等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。前に例示した(メタ)アクリレート化合物の内、分子内にOH基やカルボキシル基を有するものが好ましく使用され、特に好ましい(メタ)アクリレート化合物は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや11-メタクリロキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸である。この(メタ)アクリレート化合物のプライマーへの配合量は特に限定されないが、通常プライマー中のスルフィン酸塩1重量部あたり、(メタ)アクリレート化合物1～10重量部である。

【 0 0 1 8 】本発明において使用される硬化性組成物は、カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなるものである。

【 0 0 1 9 】本発明において使用されるカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば下記の一般式(1)

【 0 0 2 0 】

【化1】



【0021】で表されるラジカル重合性単量体が、接着力及び耐久性が向上しうるため好適に使用される。尚、上記の一般式(1)中、 $\text{R}^1$ はアルキル基又は水素原子、 $\text{R}^1$ は炭素数2~20の有機残基、 $l$ は1又は2の整数、 $m$ は0又は1の整数、 $n$ は1~3の整数、 $x$ はカルボキシル基( $l=2$ の場合、 $x$ は酸無水基:  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ の形で存在してもよい。)をそれぞれ示す。

【0022】前記一般式(1)中、 $\text{R}^1$ がアルキル基を示す場合、この $\text{R}^1$ を例示すると、メチル基、エチル基等が挙げられる。また、前記 $\text{R}^1$ の炭素数が2~20であると、接着界面に形成される硬化体の強度が高まることに起因して接着強度が高まるだけでなく、湿潤下での接着耐久性が高まり、また材料の入手が容易であるために好ましく、 $\text{R}^1$ の炭素数が4~20であると接着性がさらに優れるため、より好ましい。そして、 $\text{R}^1$ で示される有機残基は、脂肪族系であっても芳香族系であってもよく、さらに一部がハロゲン、アミノ基、水酸基等の置換基によって置換されていてもよい。

【0023】前記のカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体をより具体的に例示すると、 $p$ -メタクリロキシ安息香酸、 $p$ -ビニル安息香酸、2-メタクリロキシエチルフタル酸、2-メタクリロキシエチルコハク酸等の分子内に1つのカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、7-メタクリロキシ-1, 1-ヘプタンジカルボン酸、11-メタクリロキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、13-メタクリロキシ-1, 1-トリデカンジカルボン酸、4-( $\beta$ -メタクリロキシエチル)トリメリット酸エステル及び無水物等の分子内に2つのカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体等が挙げられる。本発明においては、前に例示したカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体を単独で用いてもよいし、2種以上を配合して用いてもよい。

【0024】また、本発明における硬化性組成物には、前記のカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体が配合される。

【0025】このカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアaryl(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)ア

クリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等の単官能性のラジカル重合性単量体: エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス[(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等の多官能性のラジカル重合性単量体等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【0026】さらに、本発明における硬化性組成物には、ラジカル重合開始剤が配合される。このラジカル重合開始剤は、公知のラジカル重合開始剤を限定なく使用することができる。このラジカル重合開始剤を、硬化性組成物として化学重合型のものに配合する場合には、有機過酸化物及び第3級アミンを該ラジカル重合開始剤として併用することが、室温で重合するために好ましい。前記の有機過酸化物としては、例えばジベンゾイルパーオキシド(過酸化ベンゾイル)、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。ここに例示した有機過酸化物の内、ジベンゾイルパーオキシド等のアシルパーオキシドが好ましい。

【0027】また、前記の第3級アミンとしては、例えばN, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン等のトルイジン誘導体、4-(N, N-ジエチルアミノ)安息香酸、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4-(N, N-ジメチルアミノ)安息香酸イソアミルエステル等のアミ

ノ安息香酸誘導体、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンズアルデヒド、4 - (N, N - ジエチルアミノ) ベンズアルデヒド、4 - (メチルヘキシルアミノ) ベンズアルデヒド等のアミノベンズアルデヒド誘導体、N, N - ジメチル - m - アニシジン、N, N - ジメチル - p - アニシジン、N, N - ジエチル - p - アニシジン等のアニシジン誘導体、N, N - ジメチル - m - アミノフェノール、N, N - ジエチル - m - アミノフェノール等のアミノフェノール誘導体、p - プロポキシ - N, N - ジメチルアニリン、p - ブトキシ - N, N - ジメチルアニリン、p - ヘキシロキシ - N, N - ジメチルアニリン等のアニリン誘導体等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。ここに例示した第3級アミンの内、該第3級アミンを有機過酸化物と併用する場合には、N, N - ジメチル - p - トルイジン等のトルイジン誘導体が好ましい。

【0028】本発明において、化学重合型の硬化性組成物を使用する場合、ラジカル重合開始剤の配合割合は、通常前記2種のラジカル重合性単量体の合計量に対して、0.01~10重量%である。そして、化合重合型の硬化性組成物を使用する場合、ラジカル重合開始剤として有機過酸化物及び第3級アミンを併用するとき、その有機過酸化物及び第3級アミンのそれぞれ配合割合は、通常前記2種のラジカル重合性単量体の合計量に対してそれぞれ0.01~5重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0029】一方、ラジカル重合開始剤を、光重合型の硬化性組成物に配合する場合には、 $\alpha$ -ジケトンを経ラジカル重合開始剤として使用するのが好ましい。この $\alpha$ -ジケトンは、公知の $\alpha$ -ジケトンを限定なく使用することができる。この $\alpha$ -ジケトンとしては、例えばジアセチル、2,3-ペンタジオン、2,3-ヘキサジオン、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、4,4'-ジエトキシベンジル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、カンファーキノン等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【0030】上記の $\alpha$ -ジケトンを経ラジカル重合開始剤として使用する場合、その $\alpha$ -ジケトンに第3級アミンを併用することが、硬化時間を短縮することができるために好ましい。

【0031】本発明において、光重合型の硬化性組成物を使用する場合、ラジカル重合開始剤の配合割合は、通常前記2種のラジカル重合性単量体の合計量に対して、0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。そして、前記の場合において、 $\alpha$ -ジケトンと第3級アミンとを併用するとき、その $\alpha$ -ジケトン及び第3級アミンのそれぞれ配合割合は、通常前記2種のラジカル重合性単量体の合計量に対して、それぞれ0.01~10重量%の範囲内で適宜決定しうる。

【0032】上記した光重合型の硬化性組成物に配合さ

れるラジカル重合開始剤には、さらに前記の有機過酸化物を配合することが、接着強度が向上しうるために好ましい。このとき、有機過酸化物の配合割合は、通常前記2種のラジカル重合性単量体の合計量に対して、0.01~5重量%である。

【0033】本発明における硬化性組成物には、接着対象の材質によっては、フィラーを配合するのが好ましい。フィラーを配合すると、機械的強度、耐水性が向上し、かつ流動性、塗布性をコントロールすることができる。

【0034】本発明における硬化性組成物には、必要に応じてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤を少量添加することができる。

【0035】このフィラーは、公知のフィラーを限定なく使用することができる。このフィラーとしては、例えば石英、無定形シリカ、シリカジルコニア、フルオロアルミノシリケート、クレー、酸化アルミニウム、タルク、雲母、カオリン、ガラス、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チッ化ケイ素、チッ化アルミニウム、チッ化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム等の無機物からなるフィラー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ナイロン等の高分子又はオリゴマー等の有機物からなるフィラー、有機-無機の複合フィラー等を単独で又は2種以上を配合して使用することができる。前記の無機物からなるフィラーに対しては、通常 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤で処理することが好ましい。

【0036】上記フィラーの配合割合は特に限定されないが、前記の硬化性組成物中の前記した2種のラジカル重合性単量体の合計量に対して1~300重量%とすることが好ましい。

【0037】本発明における硬化性組成物には、有機溶媒が含まれていないことが好ましい。この有機溶媒、特にエタノール等のアルコール類が含まれていると、接着強度が低下する傾向にある。この原因としては、接着剤が固化して生ずる被膜の厚さが薄くなりすぎ、接着面に欠陥が生じ易いことと、アルコールが重合禁止剂的な役割を果たしていることが考えられる。

【0038】本発明の歯科用接着セットを使用する接着方法は特に限定されないが、通常採用される接着方法は次の通りである。

【0039】即ち、歯牙表面等を有機カルボン酸及びリン酸鉄の水溶液からなるエッチング剤で処理した後、スルフィン酸塩が含まれてなるプライマーで処理し、次いでカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体、該カルボキシル基を有するラジカル重合性単量体以外のラジ

10

20

30

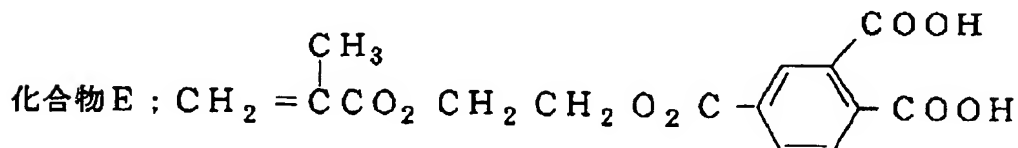
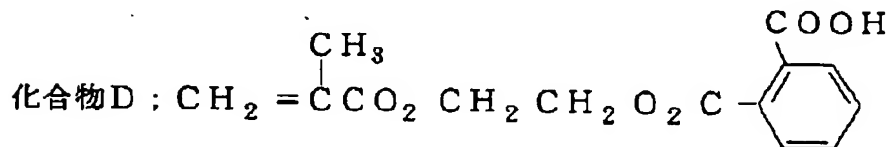
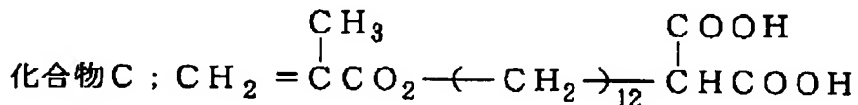
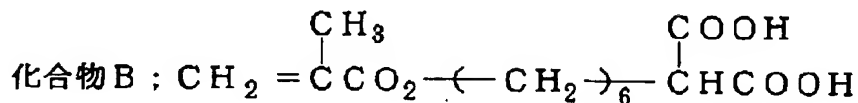
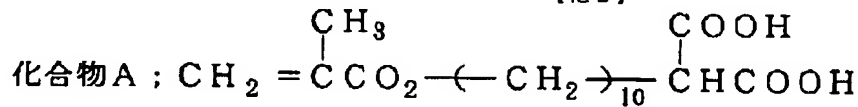
40

50

カル重合性単量体及びラジカル重合開始剤からなる硬化性組成物で表面処理する接着方法である。

【0040】上記の接着方法において、エッチング剤による処理後、通常水洗及び乾燥を行う。また、プライマーによる処理の方法としては、スポンジ又は小筆で被着面が完全に濡れる程度に塗布する方法が通常採用される。そして、このプライマーによる処理後には、エアーを吹きつけて乾燥することが、接着力向上のために好ましい。さらに、硬化性組成物で表面処理するに際しては、通常歯牙表面に、修復物等の被接着物を圧接しておく。尚、硬化性組成物が光重合型である場合には、光照射を行って該硬化性組成物を硬化させ接着を行う。このとき、光照射する部位は、接着境界付近であり、被接着物が有機高分子等からなり透明である場合には、透明な被接着物を通して接着境界付近に光照射することもできる。

【0041】



【0045】

【発明の効果】本発明の歯科用接着セットは、接着強度が非常に高くなりうるものである。特に、有機成分を多く含んでいるため従来より接着が困難とされていた歯牙質部分への接着に使用する接着セットとして、本発明の歯科用接着セットは好適である。また、本発明の歯科用接着セットは、特に歯牙と金属、セラミックス、有機高分子等からなる部材との接着強度を著しく向上することができるものである。

【0042】

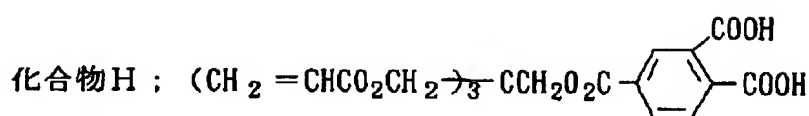
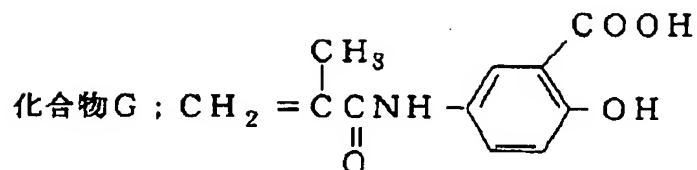
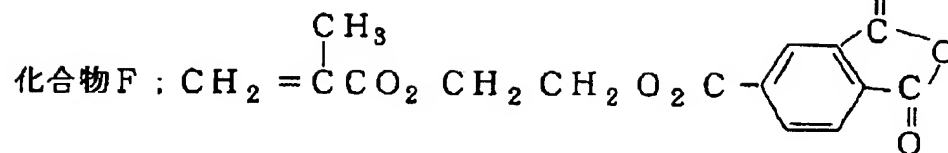
【実施例】以下に本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0043】以下の実施例及び比較例において用いる（メタ）アクリレート化合物をそれぞれ次のように略記する。

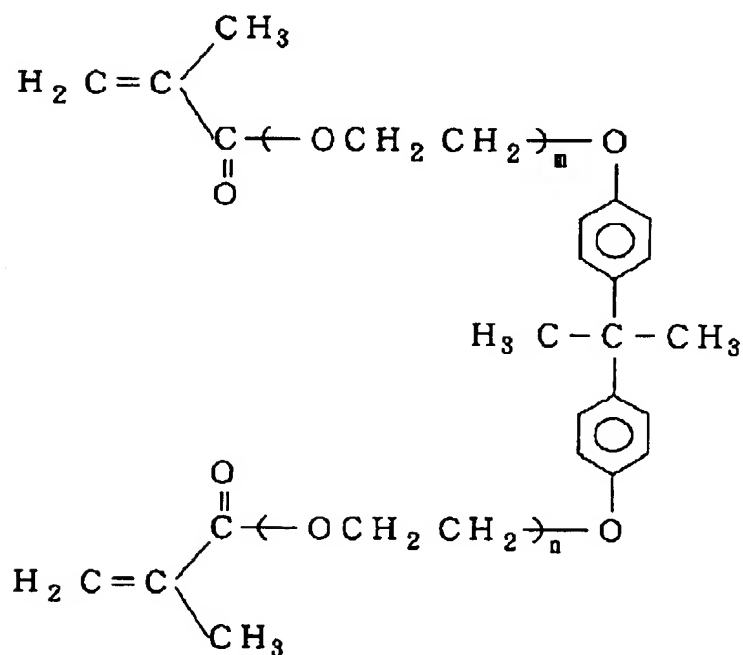
【0044】

【化2】

【化3】



化合物 I ;



$$(\overline{m} + \overline{n} = 2, 6)$$

【 0 0 4 6 】 実施例 1 ~ 8 、 比較例 1 ~ 4

エッチング剤及びプライマーとして表 A - 1 ~ 3 に示す組成のものを調製した。また、硬化性組成物として、表

40 B に示すペースト I とペースト II を調製した。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】



表 A - 1

	エッチング剤	ブ ラ イ マ ー	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
			エナメル質	象牙質
実施例 1	リン酸第 1 鉄	3 重量部	128	98
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 2	リン酸第 2 鉄	3 重量部	125	96
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 3	リン酸第 2 鉄	3 重量部	139	101
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 4	リン酸第 1 鉄	3 重量部	148	110
	ピルビン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 5	リン酸第 1 鉄	3 重量部	140	118
	酒石酸	15 "		
	水	82 "		

【 例 2 】

表 A - 2

	エッチング剤	ブ ラ イ マ ー	接着強度 (kg/cf)	
			エナメル質	象牙質
実施例 6	リン酸第 1 鉄	3 重量部	137	112
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 7	リン酸第 1 鉄	3 重量部	121	96
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
実施例 8	リン酸第 1 鉄	3 重量部	138	115
	クエン酸	10 "		
	水	87 "		
比較例 1	リン酸	40 重量部	135	41
	水	60 "		

表 A - 3

	エッチング剤	ブ ラ イ マ ー	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
			エナメル質	象牙質
比較例 2	クエン酸	10 重量部	97	45
	水	90 "		
比較例 3	—	—	47	55
	リン酸第 1 鉄	3 重量部		
比較例 4	クエン酸	10 "	110	56
	水	87 "		

17

( 10 )

特開平 5 - 170618

18

[ 0050 ]  
[ 表 4 ]

表 B

ベ I ス ト I	1 1 - メタクリロキシ - 1, 1 - ウンデカンジカルボン酸	1 2 重量部
	ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート	8 重量部
	トリエチレングリコールジメタクリレート	1 0 重量部
	シリカ - ジルコニア粉末	7 0 重量部
	過酸化ベンゾイル	0. 3 重量部
	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0. 0 1 重量部
ベ I ス ト II	ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート	1 8 重量部
	トリエチレングリコールジメタクリレート	1 2 重量部
	シリカ - ジルコニア粉末	7 0 重量部
	N, N - ジメチル - p - トルイジン	0. 3 重量部
	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0. 0 1 重量部

【 0 0 5 1 】 前記のエッチング剤、プライマー及び硬化性組成物を使用して接着試験を次のように行った。

【 0 0 5 2 】 まず、屠殺後 2 4 時間以内の牛前歯を抜き取り、注水下、# 8 0 0 のエメリーペーパーでその牛前歯の象牙質平面又はエナメル質平面を削り出した。この象牙質平面又はエナメル質平面を、表 A - 1 ~ 3 に示すエッチング剤で 1 0 秒間処理した後、水洗し乾燥した。次に、表 A - 1 ~ 3 に示すプライマーを前記の象牙質平面又はエナメル質平面に塗布し、3 0 秒間放置した後、エアーを吹きかけて乾燥させた。尚、プライマーが

( i ) 液と ( ii ) 液の 2 液からなる場合には、その 2 液を使用直前に等重量混合した。次に予め調製しておいたペースト I とペースト II とを等重量で混合し、このペースト I と II の混合物を用いて、前記の象牙質平面又はエナメル質平面にステンレス棒 ( 直径 8 mm ) を接着させ

た。1 時間経過後、ステンレス棒が接着された牛前歯を 3 7 °C の水中に 2 4 時間浸漬した。次に、その牛前歯を水中から取り出した後、引張り試験機 ( クロスヘッドスピード : 1 0 mm / min ) で牛前歯とステンレス棒との接着強度を測定した。その測定結果を表 A - 1 ~ 3 に示す。

【 0 0 5 3 】 実施例 9 ~ 1 4、比較例 5 ~ 7

実施例 1 において、硬化性組成物を構成するペースト I 中の 1 1 - メタクリロキシ - 1, 1 - ウンデカンジカルボン酸に代えて、表 C に示すカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体を用いた以外は実施例 1 と同様に操作して接着強度を測定した。その測定結果を表 C に示す。

【 0 0 5 4 】

【 表 5 】

表 C

	硬化性組成物中のカルボキシル基 を有するラジカル重合性単量体等	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		エナメル質	象牙質
実施例 9	化合物 C	1 2 7	9 9
実施例 10	化合物 D	1 2 5	9 3
実施例 11	化合物 E	1 3 1	1 0 0
実施例 12	化合物 F	1 2 8	9 5
実施例 13	化合物 G	1 3 0	9 7
実施例 14	化合物 H	1 2 5	9 5
比較例 5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4	0
比較例 6	ビニルホスホン酸	0	0
比較例 7	2-メタクリロキシホスホリックス酸	0	0

## 【0055】実施例 15～16

実施例 5 において、硬化性組成物を構成するペースト I  
中のビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート及び  
トリエチレングリコールジメタクリレートに代えて、表  
D に示すラジカル重合性単量体を用いた以外は実施例 5

表

と同様に操作して接着強度を測定した。その測定結果を  
表 D に示す。

## 【0056】

【表 6】

D

	ラジカル重合性単量体	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		エナメル質	象牙質
実施例 15	ネオペンチルグリコール ジメタクリレート 12 重量部	1 3 6	1 0 0
	化合物 I 6 "		
実施例 16	ビスフェノール A ジグリシジル メタクリレート 6 重量部	1 4 1	1 0 2
	トリエチレングリコール ジメタクリレート 7 "		
	2-ヒドロキシエチル メタクリレート 5 "		

## 【0057】実施例 17～19

実施例 1 において、硬化性組成物中のラジカル重合開始  
剤である過酸化ベンゾイル及び N, N-ジメチル- $\rho$ -  
トルイジンに代えて、表 E に示すラジカル重合開始剤を  
用いた以外は実施例 1 と同様に操作して、接着強度を測  
定した。その測定結果を表 E に示す。尚、ラジカル重合

開始剤が光重合型である場合には、接着界面に市販の可  
視光照射器「ホワイトライト」（タカラベルモント社  
製）を用いて 2 方向から 30 秒間ずつ光照射して硬化さ  
せた。

## 【0058】

【表 7】

表 E

	ラジカル重合開始剤	接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		エナメル質	象牙質
実施例17	過酸化ベンゾイル (ペースト I 側) N,N - ジヒドロキシエチル - p - トルイジン (ペースト II 側)	1 3 0	9 6
実施例18	ジラウロイルパーオキサイド (ペースト I 側) N,N - ジメチル - p - トルイジン (ペースト II 側)	1 3 2	9 9
実施例19	過酸化ベンゾイル (ペースト I 側) カンファーキノン (ペースト I 側) N,N - ジメチル - p - トルイジン (ペースト II 側)	1 3 7	9 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**